Über

einige Mono- und Di-Chlorketone.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Friedrich Johannssen

aus Kronprinzen-Koog.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1898.

Referent: Professor Dr. **A. Michaelis.**

Seinen lieben Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0076

Einleitung.

Die bei der Einwirkung von Halogen auf aromatische Kohlenwasserstoffe erhaltenen Produkte sind schon seit längerer Zeit Gegenstand genauerer Untersuchungen gewesen, und zwar ist festgestellt worden, dass der Eintritt des Halogens in den Kern oder in die Seitenkette von der Temperatur des Kohlenwasserstoffes abhängig ist.

Leitet man Chlor in Toluol von normaler Temperatur, so erhält man Chlortoluol ($C_6H_4ClCH_3$), dagegen bildet sich beim Einleiten von Chlor in siedendes Toluol Benzylchlorid ($C_6H_5CH_2Cl$). Ein diesen Kohlenwasserstoffen analoges Verhalten der gemischten Ketone bei höherer Temperatur wiesen Emmerling und Engler[1] nach, welche aus Brom und einer heissen Lösung von Acetophenon in Eisessig Bromacetophenon gewannen.

$$C_6H_5COCH_3 + Br_2 = C_6H_5COCH_2Br + HBr.$$

Während nun bei den im Kern halogenisierten Kohlenwasserstoffen das Halogen äusserst fest gebunden und diese Eigenschaft charakteristisch für rein aromatische Verbindungen ist, verhält sich das Halogen der in der Seitenkette substituierten Kohlenwasserstoffe wie in aliphatischen Verbindungen, das Halogenatom ist hier nur locker gebunden und leicht durch andere Elemente oder Gruppen austauschbar.

Neuere Untersuchungen der Einwirkung des Chlors

[1] B. 4. 148.

bestätigten, dass der Ort der Halogensubstitution wohl durch die Temperatur bedingt sei, dass es aber nicht in der Hand des Chemikers liege, dem Eintritt mehrerer Halogenatome vorzubeugen. Als Gautier[1] Chlor auf Acetophenon einwirken liess, bestand die aus dem Reaktionsprodukt zwischen 240°—250° übergehende Fraktion, wie der Chlorgehalt darlegte, aus einem Gemisch von 1—3 fach (im Methyl) chlorierten Acetophenon. Dykerhoff[2] wiederholte diesen Versuch und erhielt neben obigem 1—3 fachen chlorierten Acetophenon auch Benzoylchlorid und Benzoesäure. Die Bildung des Benzoylchlorids und der Benzoesäure erklärt letzterer Chemiker in der Weise, dass das aus dem Acetophenon sich bildende Wasser eine oxydierende Wirkung des Chlors veranlasst, so dass aus einem geringen Teile des Acetophenons zunächst Benzaldehyd entsteht, der dann teilweise durch weitere Oxydation in Benzoesäure verwandelt wird, während ein andrer Teil in Folge der Einwirkung des Chlors in Benzoylchlorid übergeht.

Michaelis und Gleichmann[3] erhielten bei der Einwirkung von Brom auf Tolylmethylketon stets ein Dibromid, das beide Bromatome in der Seitenkette enthielt. Dasselbe bestätigten bei späteren Versuchen Widmann und Bladin.[4]

Kunckell[5] gelang es später, direkt durch Bromieren von p-Tolylmethylketon ein Keton darzustellen, das nur ein Bromatom in der Seitenkette enthielt und zwar in der Acetylgruppe. Da diese Methode jedoch bei weiteren Versuchen nicht immer glatt zum Ziele führte, wandte letzterer Chemiker bei der späteren Darstellung von halogenisierten Ketonen die von Gautier angegebene Methode

[1] B. 19, R. 487.
[2] B. X, 531.
[3] B. XV, 186.
[4] B. 19, 587.
[5] B. 30, 577 u. 1713.

an. Gautier stellte fest,[1] dass Halogenketone am bequemsten aus Halogen-Säurechloriden und Benzolkohlenwasserstoffen mittels der Synthese von Friedel-Crafts zu erhalten seien. Durch Kochen von Di- resp. Trichloracetylchlorid mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid bekam Gautier ein Reaktionsprodukt, aus welchem er das Di- resp. Trichloracetophenon gewann.

Das Wesen der Friedel-Crafts'schen Synthese liegt darin, dass jedesmal wenn ein Kohlenwasserstoff mit einem Chlorid, sei es einem aromatischen oder einem alkoholischen, bei Gegenwart von trocknem Aluminiumchlorid zusammentrifft, sich Salzsäure entwickelt und beide Reste sich zu einem neuen Kohlenwasserstoff vereinigen.

$$Al_2Cl_6 + C_6H_6 + CH_3Cl = HCl + C_6H_5CH_3 \cdot Al_2Cl_6.$$

Das Aluminiumchlorid dient bei dieser Reaktion als Überträger und bildet zunächst mit dem neuentstandenen Kohlenwasserstoffe eine Doppelverbindung. Letztere ist in trockner Atmosphäre beständig, zersetzt sich jedoch sofort bei der Berührung mit Wasser, indem unter Wärmeentwicklung das Aluminiumchlorid in Lösung geht und der neue Kohlenwasserstoff sich abscheidet. Als Überträger wurden auch Zink- und Eisenchlorid ermittelt. Dieselben fanden ihre Anwendung in der Technik, während das Aluminiumchlorid bei kleinen Versuchen im Laboratorium seinen Platz behauptete.

Während Friedel und Crafts diese Reaktion nur zur Einführung der verschiedenen Radikale in aromatische Kohlenwasserstoffe anwandten, zeigten Leucard und Schmidt[2] und später Gattermann,[3] dass auch Phenoläther die Friedel-Crafts'sche Reaktion eingingen. Gattermann untersuchte die Einwirkung von Säurechloriden auf Phenoläther und erhielt hierbei Ketone.

---

[1] B. 19, R. 487.
[2] B. 18, 2338.
[3] B. 22, 1129.

Kunckell[1] stellte durch Einwirkung von Chloracetylchlorid und mehreren anderen Halogensäurechloriden auf Benzol und einige Homologe eine Anzahl von Chlorketonen dar.

Mir wurde die Aufgabe zu Teil, die Einwirkung von Monochlor- und Dichloracetylchlorid auf Phenol, Naphtol, deren Äther und einige Derivate derselben zu prüfen. Es wurden hierbei die nachstehend beschriebenen Verbindungen erhalten.[2] Unabhängig von mir stellte R. Sommer[3] auf Veranlassung von Gattermann 4 dieser Chlorketone dar.

---

[1] B. 30, 577 u. 1716.

[2] B. 30, 1714. B. 31. 169.

[3] Dissertation, Heidelberg 1896.

Experimenteller Teil.

A. Einwirkung von Monochloracetylchlorid auf Phenol, Naphtol und deren Äther, sowie auf Acetanilid und Phenoxylessigsäure.

Chloressigsäurephenylester.

$C_6H_5OOCCH_2Cl$.

Bei der Einwirkung von acht Gramm Chloracetylchlorid auf eine Lösung von 5 Gramm Phenol in 20 g Schwefelkohlenstoff, in der acht Gramm gepulvertes Aluminiumchlorid suspendiert waren, wurde ein organisches Aluminiumdoppelsalz erhalten, das bei der Zersetzung mit Wasser eine feste weisse Masse gab. Letztere wurde getrocknet und aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Die sich ausscheidenden kleinen Krystallblättchen schmolzen bei 45° und wurden mit Kalilauge leicht verseift. Der Schmelzpunkt und das weitere Verhalten dieser Verbindung ergaben, dass sich hier der von Prevost[1] dargestellte Chloressigsäurephenylester gebildet hatte.

Zu einer zweiten Verbindung, dem

[1] J. f. pr. Chem. 4, 379.

Chlormethylketon des Chloressigsäure-phenylesters,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OOCCH_2Cl \\ OCCH_2Cl, \end{matrix}$$

gelangte ich bei der Anwendung der doppelten Menge Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid, wie bei der Darstellung des Esters angegeben ist.

Fünf Gramm Phenol und 16 g Chloracetylchlorid wurden in 30 Gramm Schwefelkohlenstoff gelöst und in diese Lösung 16 g Aluminiumchlorid eingetragen. Es entstand eine lebhafte Salzsäureentwicklung, und die Lösung teilte sich alsbald in zwei Schichten, eine untere dicke, braunrote, aus organischem Aluminiumdoppelsalz bestehend, und eine obere, fast farblose Flüssigkeit. Die obere Schicht bestand aus Schwefelkohlenstoff; derselbe wurde abgegossen und zur vollständigen Entfernung unter dem Abzuge mit dem Gebläse zur Verdunstung gebracht. Die dunkle, untere Schicht wurde nach und nach sorgfältig in Eiswasser eingetragen. Unter starker Wärmeentwicklung trat energische Zersetzung ein, so dass für gute Kühlung stets Sorge zu tragen war. Da die Verflüchtigung des Esters äusserst leicht stattfindet, und dessen Dampf gleich wie nicht in Reaktion getretenes Chloracetylchlorid die Schleimhäute heftig angreift, ist es zweckmäßig die Zersetzung des Aluminiumdoppelsalzes im Freien vorzunehmen. — Bei der Zersetzung schied sich eine feste, weisse Masse ab, die auf dem Filter gesammelt und zur Entfernung der hartnäckig anhaftenden Salzsäure längere Zeit mit kaltem Wasser gewaschen, alsdann auf einer Thonplatte getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Es resultierten lange weisse Nadeln die bei 111° schmolzen und sich in Alkohol, Äther und Chloroform lösten. Mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung der Oxydation unterworfen, wurde obige Verbindung zu p-Oxybenzoësäure (Schmp. 204°)

oxydirt. Der Chloracetylrest steht demnach in der Parastellung und die Konstitution ist folgende:

$$OOCCH_2Cl$$

$$OCCH_2Cl.$$

Kocht man dieses Keton einige Zeit mit verdünnter Kalilauge, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv rot. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Äther konnte bisher kein Oxychloracetophenon

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\CO.CH_2Cl\end{matrix}$$

erhalten werden. Auch war die Zersetzung nicht in der Weise verlaufen, dass sich ein p-Oxybenzoylcarbinol

$$C_6H_6\begin{matrix}OH\\COCH_2OH\end{matrix}$$

gebildet hatte. Der Umstand, dass einmal der Chloressigsäurerest, wie dies beim Chloressigsäurephenylester beschrieben ist, leicht abgespalten wird, und zweitens das Chlor im Ketonrest nur locker gebunden ist, berechtigten mich, obige Zersetzung zu vermuthen. Es scheint aber eine tief gehende Zersetzung einzutreten.

Analyse:

0,3079 g Subst. gaben 0,5500 g CO_2 und 0,0960 H_2O.
0,2454 g Subst. gaben 0,2857 g AgCl.

Berechnet: für $C_{10}H_8O_3Cl_2$		Gefunden:
C	48,55 %	48,45 %
H	3,23 %	3,26 %
Cl	28,74 %.	28,72 %.

Chloressigsäure-p-Chlorphenylester,
$C_6H_4ClOOCCH_2Cl$,

wurde erhalten aus 5 g p-Chlorphenol, 6 g Chloracetylchlorid, 20 g Schwefelkohlenstoff und 10 g Aluminiumchlorid. Die Aluminiumdoppelverbindung hinterliess bei der Zersetzung mit Wasser ein farbloses Öl, das in einer Kältemischung zu einer festen Masse erstarrte. Dieselbe wurde auf einer Thonplatte über Eis getrocknet und alsdann in fünf Teilen Alkohol gelöst. Aus dem auf zwei Teile eingedampften Filtrat schied sich der Ester in langen weissen Nadeln aus, die bei 34° schmolzen. Der Ester ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, sein Geruch ist nicht so scharf wie der des Chloressigsäurephenylesters.

Analyse:

0,2276 g Subst. gaben 0,3146 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_6H_6O_2Cl_2$	
Cl 34,63 %.	34,19 %.

Chloressigsäuredichlorphenylester.
$C_6H_3Cl_2OOCCH_2Cl$.

Die Darstellung ist der des vorigen Esters analog. Zur Anwendung kommen 5 g Dichlorphenol, 5 g Chloracetylchlorid, 10 g Aluminiumchlorid und 20 g Schwefelkohlenstoff. Das Aluminiumdoppelsalz gab bei der Zersetzung ein gelbliches Öl, das nach kürzerer Zeit fest wurde. Beim Umkrystallisieren des letzteren aus Alkohol resultierten lange, weisse Nadeln, die bei 45° schmolzen. Der Geruch des Esters steht an Schärfe dem des Chloressigsäurephenylesters bedeutend nach.

0,1520 g Subst. gaben 0,2702 AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl 44,33 %.	44,16 %.

Versuche, den Chloracetylrest in den Kern der beiden zuletzt genannten Ester einzufügen, um die Verbindungen

$$C_6H_3Cl<\begin{matrix}OOCCH_2Cl\\OCCH_2Cl.\end{matrix}$$

und

$$C_6H_2Cl_2<\begin{matrix}OOCCH_2Cl\\OCCH_2Cl\end{matrix}$$

zu erhalten, gaben ein negatives Resultat. Es wurde sowohl analog der Darstellung des Chlormethylketons des Chloressigsäurephenylesters verfahren, als auch Chloracetylchlorid direkt bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit den Estern zusammengebracht. Das elektronegative Chlor im Benzolkern scheint demnach den Eintritt einer zweiten elektronegativen Gruppe zu verhindern.

Chlormethylanisylketon.

$$C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\COCH_2Cl.\end{matrix}$$

Darstellung: 15 g Anisol und 22,5 g Chloracetylchlorid wurden mit 60 g Schwefelkohlenstoff verdünnt und 25 g gepulvertes Aluminiumchlorid der Lösung zugegeben. Die Flüssigkeit teilte sich bei beendeter Reaktion in zwei Schichten, die obere aus Schwefelkohlenstoff bestehend und farblos, die untere dunkelrot, aus dem Aluminiumdoppelsalz bestehend. Letzteres lieferte bei der Zersetzung mit Wasser ein rötliches Öl, das alsbald zu einer grauen bröcklichen Masse erstarrte. Dieselbe wurde auf dem Filter mit Wasser gewaschen, auf Thonplatten getrocknet und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Es schied sich nur ein geringer Teil des gelösten Ketons in centimeterlangen Nadeln aus, die Hauptmenge blieb gelöst; diese wurde durch Einstellen in eine Kältemischung zur Krystallisation gebracht. Das Keton schmilzt bei 102 °, ist löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Aceton, besitzt schwach aromatischen Geruch und verflüchtigt sich beim Erhitzen, die Schleimhäute alsdann heftig angreifend.

Bei der Oxydation dieser Verbindung mit Kalium-

permanganatlösung bildete sich Anissäure (Smp. 183°). Dem Keton kommt demnach folgende Konstitutionsformel zu

Analyse:

0,2452 g Subst. gaben 0,1899 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_9H_9O_2Cl$	
Cl 19,24 %.	19,16 %.

p-Oxymethylphenacyl-p-phenetidin.

$CH_3O.C_6H_4COCH_2NHC_6H_4OC_2H_5$.

Darstellung: Zwei Gramm Chloracetylanisol und 3,5 g p-Phenetidin wurden mit einander innig gemischt und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Mischung erstarrte bald zu einer festen Masse. Zur Entfernung des überschüssigen Phenetidins wurde mit Salzsäure und Wasser ausgewaschen. Nach dem Auswaschen hinterblieb eine graue bröckliche Masse, die auf einer Thonplatte sorgfältig getrocknet und in alkoholischer Lösung mit Kohle entfärbt wurde. Aus dem Filtrat schied sich obige Verbindung in gelblich grünen Blättchen aus, die bei 124° schmolzen und sich leicht in Chloroform, etwas schwer in Alkohol und Äther lösen.

Analyse:

0,3295 g Subst. gaben bei 755 mm und 20° 15½ ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N 4,90 %.	5,25 %.

p-Oxymethylphenacylnitrophenetidin.

$CH_3OC_6H_4COCH_2NHC_6H_3NO_2OC_2H_5$.

Obige Verbindung wurde erhalten beim Nitrieren einer ätherischen Lösung von Oxymethylphenacyl-p-phenetidin mit wenig konz. Salpetersäure.

1 g Oxymethylphenacyl-p-phenetidin wurde in 100 g Äther gelöst und der Lösung einige Gramm konz. Salpetersäure hinzugefügt. Nach kurzer Zeit schied sich die Nitroverbindung in intensiv rot gefärbten Blättchen aus. Dieselben schmelzen bei 171° und lösen sich leicht in Alkohol und Chloroform.

Analyse:

0,1490 g Subst. gaben bei 755 mm und 21° 11,4 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{17}H_{18}O_5N_2$	
N = 8,49 %.	8,52 %.

p-Oxymethylbenzoylmethyl-Benzoësäureester.

$CH_3OC_6H_4COCH_2OOCC_6H_5$.

Molekulare Mengen Chloracetylanisol und benzoësauren Natriums wurden mit der fünffachen Menge Wasser im geschlossenen Rohr fünf Stunden auf 120° erhitzt. Es bildete sich hierbei im Rohr eine feste bräunliche Masse, während das Wasser mit Silbernitrat eine starke Chlorreaktion gab. Die feste Masse wurde getrocknet und in alkoholischer Lösung mit Tierkohle entfärbt. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten obige Verbindung in gelblich weissen Nadeln aus. Dieselben lösen sich leicht in Äther, Alkohol und Chloroform und schmelzen bei 118°.

0,2021 g Subst. gaben 0,5505 g CO_2 und 0,1156 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{15}O_4$	
C = 71,11 %	70,78 %
H = 5,64 %.	5,77 %.

p-Oxymethylbenzoylmethyl-Salicylsäureester.

$CH_3OC_6H_4COCH_2OOCC_6H_4OH$.

Die Darstellung ist der, der vorigen Verbindung analog. Der Oxymethylbenzoylmethyl-Salicylsäureester wurde aus molekularen Mengen von Chlormethylanisylketon und salicylsaurem Natrium erhalten und bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, feine, weisse, sich verfilzende Nadeln, die in Alkohol, Chloroform und Äther löslich sind und bei 112° schmelzen.

Analyse:

0,2088 g Subst. gaben 0,5036 g CO_2 und 0,0972 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{15}O_5$	
C = 65,69 %	65,75 %
H = 5,11 %.	5,17 %.

Di-Chlormethylanisylketon.

(Di-Chloracetyl-Anisol)

$C_6H_3{<}^{OCH_3}_{(OCCH_2Cl)_2}$.

Darstellung: In eine Lösung von 10 g Anisol und 25 g Chloracetylchlorid in dem doppelten Volumen Schwefelkohlenstoff wurden 30 g gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen. Von den nach beendeter Reaktion entstandenen zwei Schichten, lieferte die untere, tiefrote bei der Zersetzung mit Eiswasser eine feste rote Masse. Dieselbe wurde nach dem Auswaschen und Trocknen zur Entfernung des Farbstoffes mit Tierkohle in alkoholischer Lösung gekocht. Aus dem Filtrat schied sich das Diketon in kleinen weissen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 104°—106°. Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Aceton, besitzt einen unangenehmen, an Knoblauch erinnernden Geruch und verflüchtigt sich beim Erhitzen; die Dämpfe greifen die Schleimhäute heftig an.

Zum Nachweis der Stellung der beiden Chloracetyl-

reste wurde wiederholt mit verdünnter und konzentrierter Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Bei jeder dieser Operationen wurde keine Oxymethyl-Phtalsäure erhalten, sondern die Oxydation ging, wie es schien, bis zur vollständigen Zersetzung des Moleküls.

Analyse:

0,1938 g Subst. gaben 0,3575 g CO_2 und 0,0705 g H_2O.
0,2422 g Subst. gaben 0,2647 g AgCl.

Berechnet: für $C_{11}H_{10}O_3Cl_2$	Gefunden:
C = 50,75 %	50,30 %
H = 3,83 %	3,96 %
Cl = 27,20 %.	27,04 %.

Chlormethyl-p-chloranisylketon.

$$C_6H_3Cl\begin{cases}OCH_3\\ OCCH_2Cl.\end{cases}$$

Darstellung: In 30 g Schwefelkohlenstoff wurden 9 g p-Chloranisol und 12 g Chloracetylchlorid gelöst und 20 g pulverisiertes Aluminiumchlorid eingetragen. Von den beiden entstandenen Schichten gab die untere dunkle beim Zersetzen mit Wasser ein gelbliches Öl, das in einer Kältemischung erstarrte. Nach dem Auswaschen und Trocknen wurde das Keton in verdünntem Alkohol gelöst. Aus der Lösung krystallisierte die Verbindung in weissen Nadeln, die bei 72° schmolzen. Das Keton ist löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, besitzt aromatischen Geruch und verflüchtigt sich beim Erhitzen. Seine Dämpfe greifen die Schleimhäute heftig an.

Analyse:

0,2245 g Subst. gaben 0,2980 AgCl.

Berechnet: für $C_9H_8O_2Cl_2$	Gefunden:
Cl = 32,42 %.	32,47 %.

Chlormethyl-p-Bromanisylketon.

$$C_6H_3Br<\begin{matrix}OCH_3\\COCH_2Cl\end{matrix}$$

Dieses Keton wurde in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 94° erhalten. Die Darstellung ist der des vorigen Ketons vollkommen gleich. Verwendet wurden zur Darstellung 6 g p-Bromanisol, 8 g Chloracetylchlorid, 12 g Aluminiumchlorid und 25 g Schwefelkohlenstoff. Das Keton besitzt einen aromatischen Geruch und gleicht in seinem ganzen Verhalten dem vorher beschriebenen.

Analyse:

0,2518 g Subst. gaben 0,3138 g AgCl + AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_9H_8O_2ClBr$.	
Cl + Br = 43,83 %	43,36 %

Oxy-p-Chloracetophenon.

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\OCCH_2Cl\end{matrix}$$

Dieses Keton wurde nicht direkt aus Phenol, Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid erhalten, denn es bildete sich hier je nach der angewandten Menge Chloracetylchlorids und Aluminiumchlorids der Chloressigsäurephenylester oder das Chlormethylketon desselben. Durch Verseifen letzterer Verbindung wurde, wie oben angegeben, das Oxy-p-Chloracetophenon auch nicht erhalten.

Zur Darstellung dieses Ketons wurden in 10 g Anisol und 12 g Chloracetylchlorid 30 g Aluminiumchlorid eingetragen und nach beendeter Reaktion das Gemisch auf dem Wasserbade eine Stunde erwärmt. Das tiefrote Aluminiumdoppelsalz gab bei der Zersetzung mit Wasser eine rote, dickflüssige Masse, die auf einer Thonplatte fest wurde. Nach dem Trocknen wurde die rote Masse in Alkohol gelöst und durch Kochen mit Thierkohle entfärbt. Aus der filtrierten alkoholischen Lösung wurde das Keton mit Wasser in Form rötlich weisser Blättchen ausgeschieden.

Das Keton schmilzt bei 148°, färbt sich bei längerem Aufbewahren gelb, löst sich leicht in Alkohol und besitzt neben der Eigenschaft eines Ketons die des Phenols; als solches ist es in verdünnter Natronlauge mit roter Farbe leicht löslich.

Analyse:

0,1005 g Subst. gaben 0,2065 g CO_2 und 0,0372 g H_2O.
0,2363 g Subst. gaben 0,2010 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_8H_7O_2Cl$	
C = 56,30 %	56,04
H = 4,11 %	4,11
Cl = 20,82 %.	21,07.

Chlormethylphenetyl-Keton.

$$C_6H_4 \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OCCH_2Cl \end{matrix}.$$

Darstellung: Zu einer Lösung von 5 g Phenetol und 5 g Chloracetylchlorid in 20 g Schwefelkohlenstoff wurden 10 g gepulvertes Aluminiumchlorid zugesetzt. Von den beiden entstandenen Schichten wurde die untere vor der Zersetzung mit Wasser mehrmals mit Schwefelkohlenstoff zur Entfernung des nicht in Reaktion getretenen Phenetols ausgewaschen. Das bei der Zersetzung mit Wasser erhaltene Reaktionsprodukt bildete ein rötliches Öl, das erst nach mehrtägigem Stehen unter Wasser fest wurde. Die feste Masse wurde auf einer Thonplatte getrocknet und dann in wenig Alkohol gelöst. Aus der in eine Kältemischung gestellten Lösung schied sich obige Verbindung in schwach rot gefärbten Blättchen aus. Das Keton ist äusserst leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform etc., schmilzt nicht scharf bei 107° und gleicht in seinem übrigen Verhalten dem Chlormethylanisylketon. Seine Konstitution ist die folgende:

$OCCH_2Cl.$

Analyse:

0,2264 g Subst. gaben 0,1624 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{11}O_2Cl$	
Cl = 17,88 %	17,79 %

Di-Chlormethylphenetyldiketon.

(Di-Chloracetyl-Phenetol).

$$C_6H_3 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ (OCCH_2Cl)_2 \end{matrix}.$$

Die Darstellung dieses Ketons ist der des Anisoldiketons analog. Zur Verwendung kamen 15 g Phenetol und 30 g Chloracetylchlorid in 60 g Schwefelkohlenstoff gelöst und 45 g Aluminiumchlorid. Das bei der Zersetzung des Doppelsalzes erhaltene Keton wurde in Alkohol gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Aus dem Filtrat schied sich das Diketon in farblosen bis rosagefärbten Blättchen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol nicht scharf bei 108° schmolzen.

Analyse:

0,2861 g Subst. gaben 0,5482 g CO_2,

0,2087 g Subst. gaben 0,2181 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{12}O_3Cl_2$	
C = 52,34 %	52,15 %
Cl = 25,81 %.	25,82 %.

Chloracetyl-p-Bromäthylenphenoläther.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_2 - CH_2Br \\ OCCH_2Cl. \end{matrix}$$

Zur Darstellung wurden 5 g Bromäthylenphenoläther und 4 g Chloracetylchlorid in 20 g Schwefelkohlenstoff gelöst und acht Gramm Aluminiumchlorid in die Lösung eingetragen. Die Reaktion trat gleich ein und wurde gegen Ende derselben durch gelindes Erwärmen unterstützt. Von den beiden sich gebildeten Schichten gab die untere dunkle bei der Zersetzung mit Wasser eine feste krystallinische Masse, die nach dem Auswaschen und Trocknen aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde. Es schieden sich kleine, gelblich weisse Nadeln aus, die schwer in Alkohol und Äther, leicht in Aceton löslich waren. Der Schmelzpunkt liegt bei 98°. Der Geruch des Ketons ist zwiebelartig, sein Dampf zu Thränen reizend.

Analyse:

0,2694 g Subst. gaben 0,3150 g $AgCl + AgBr$.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{10}O_2ClBr$	
$Cl + Br = 41{,}62$ %.	41,72 %.

Di-Chloracetyl-Diphenoläthylenäther.

$$\begin{matrix} C_6H_4OCH_2 - CH_2OC_6H_4 \\ \diagdown \qquad\qquad\qquad \diagdown \\ OCCH_2Cl \qquad\qquad OCCH_2Cl. \end{matrix}$$

Zur Darstellung wurden 5 g Äthylendiphenoläther, 8 g Chloracetylchlorid, 30 g Schwefelkohlenstoff und 12 g Aluminiumchlorid verwandt. Das organische Aluminiumdoppelsalz gab bei der Zersetzung mit Wasser eine feste Masse, die nach dem Auswaschen und Trocknen in Aceton gelöst und mit Thierkohle entfärbt wurde. Das Filtrat wurde alsdann auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand in heissem absoluten Alkohol gelöst. Aus der alkoholischen Lösung schied sich obige Verbindung in weissen Flocken aus, die zwischen 160—165° schmolzen.

Der Geruch des Ketons ist stark zwiebelartig und reizt die Schleimhäute. Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol und Äther.

Analyse:

0,1408 g Subst. gaben 0,1110 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{18}H_{16}O_4Cl_2$	
Cl = 19,35 %.	19,45 %.

α-Naphtolchloressigsäureester.

$C_{10}H_7OOCCH_2Cl$.

Zur Darstellung dieses Esters wurden eine Lösung von 5 g α-Naphtol und 6 g Chloracetylchlorid in 20 g Schwefelkohlenstoff und 10 g Aluminiumchlorid verwendet. Die Reaktion verlief ruhig, die Schwefelkohlenstofflösung färbte sich anfangs dunkelrot, bis bei beendeter Reaktion die Schichtenbildung eintrat. Bei der Zersetzung des Aluminiumdoppelsalzes schied sich der Ester als eine gelbe krystallinische Masse ab. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet der Ester feine weisse Nadeln, die bei 130° glatt schmelzen. Der Ester ist löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und besitzt nicht den scharfen Geruch des Chloressigsäurephenylesters.

Analyse:

0,2176 g Subst. gaben 0,1400 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_9O_2Cl$	
Cl = 16,09 %.	15,94 %.

α-Brom-Naphtolchloressigsäureester.

$C_{10}H_6BrOOCCH_2Cl$.

Diese Verbindung wurde durch Bromieren der Lösung des Naphtolchloressigsäureesters in Eisessig erhalten und bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, gelblich grüne Nadeln, die bei 175° schmelzen.

Analyse:

0,2487 g Subst. gaben 0,2705 g AgCl+AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_8O_2ClBr$	
Cl+Br=38,56 %.	38,30 %.

Chloracetyl-α-Naphtolmethyläther.

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}OCH_3\\OCCH_2Cl.\end{matrix}$$

Darstellung: In 25 g Schwefelkohlenstoff wurden 5,0 g α-Naphtolmethyläther und 6 g Chloracetylchlorid gelöst und 10 g Aluminiumchlorid eingetragen. Das tiefrote Aluminiumdoppelsalz gab bei der Zersetzung mit Wasser eine feste Krystallmasse, die nach dem Trocknen auf Thonplatten in Alkohol gelöst und mit Thierkohle entfärbt wurde. Aus dem Filtrat schied sich das Keton in feinen, weissen, sich verfilzenden Nadeln aus, die bei 85 ° schmolzen. Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform, der Geruch ist angenehm, dem des Naphtolmethyläthers ähnlich. Beim Erwärmen verflüchtigt sich das Keton, seine Dämpfe greifen die Schleimhäute nicht in dem Maße an wie die der homologen Ketone der Phenolreihe.

Analyse:

0,2042 g Subst. gaben 0,1230 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_{12}O_2Cl$	
Cl 15,12 %.	14,88 %.

Chloracetyl-α-Naphtoläthyläther.

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}OC_2H_5\\OCCH_2Cl.\end{matrix}$$

Die Darstellung ist der des vorigen Ketons gleich. In Arbeit wurden 4 g α Naphtoläthyläther, 5,0 g Chloracetylchlorid, 25 g Schwefelkohlenstoff und 15 g Aluminiumchlorid genommen. Die Reaktion verlief langsam, so dass

gegen Ende derselben gelindes Erwärmen der Schwefelkohlenstofflösung nötig schien. Nach beendeter Reaktion war wiederum Schichtenbildung eingetreten. Die untere Schicht gab bei der Zersetzung mit Wasser ein rötliches Öl, das alsbald zu einer festen krystallinischen Masse erstarrte. Letztere wurde getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten gelblich weisse, seidenglänzende, sich verfilzende Nadeln, die bei 134° schmolzen und in ihrem übrigen Verhalten dem vorigen Keton glichen.

Analyse:

0,2504 g Subst. gaben 0,1421 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{13}O_2Cl$	
Cl = 14,28 %	14,03 %

Während die Äther des α-Naphtols leicht die oben angeführte Reaktion eingehen und gute Ausbeute geben, konnte diese Reaktion auf die β-Naphtoläther nicht ausgedehnt werden. Die β-Naphtoläther gingen zwar die Reaktion ein, jedoch gab das Aluminiumdoppelsalz bei der Zersetzung stets eine chokoladenbraune, zähe Masse, aus der es nicht gelang, einen einheitlichen Körper zu isolieren.

p-Chloracetylacetanilid oder p-Acetylamidochloracetophenon.

$$C_6H_4\begin{cases}NHOCCH_3\\OCCH_2Cl\end{cases}$$

Darstellung: 5 g Acetanilid und 5 g Chloracetylchlorid wurden in 20 g Schwefelkohlenstoff gelöst und der Lösung 10 g Aluminiumchlorid zugesetzt. Das tiefrote Aluminiumdoppelsalz gab, vorsichtig mit Wasser zersetzt, eine feste krystallinische Masse, die nach dem üblichen Waschen und Trocknen aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Aus der heissen alkoholischen Lösung krystallisierte das Keton in weissen Blättchen aus, die zwischen 210° und 212° schmolzen und einen wenig scharfen Geruch besaßen.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde p-Acetaminobenzoësäure,

$$C_6H_4<\begin{matrix}NHCOCH_3\\COOH,\end{matrix}$$

Smp. 250°, erhalten; dem Keton kommt demnach folgende Konstitution zu:

$$NHCOCH_3$$

$$COCH_2Cl.$$

Analyse:

0,2927 g Subst. gaben 0,6095 g CO_2 und 0,1250 g H_2O.

0,3009 g Subst. gaben 0,2004 g AgCl.

0,2515 g Subst. gaben bei 761 mm und 13° 14,6 ccm.

0,1900 g Subst. gaben bei 761 mm und 8° 11 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{10}H_{10}O_2Cl$	I.	II.
C = 56,74 %	56,78 %	
H = 4,72 %	4,74 %	
Cl = 16,78 %	16,46 %	
N = 6,62 %.	6,80 %.	6,96 %.

p-Chloracetylanilin oder p-Amidochloracetophenon.

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\OCCH_2Cl.\end{matrix}$$

Darstellung: 2 g Chloracetylacetanilid wurden mit 30 g einer 20prozentigen Salzsäure auf kleiner Flamme eine Stunde erhitzt. Bald machten sich die Dämpfe der entstandenen Essigsäure bemerkbar. Die klare Lösung wurde alsdann nach dem Erkalten mit der

dreifachen Menge Wasser verdünnt und mit Natronlauge alkalisiert, wobei sich obige Base ausschied. Beim Verdunsten der ätherichen Lösung hinterblieben an der Gefässwand hellgelbe Nadeln, die durch Umkrystallisieren gereinigt wurden und dann zwischen 147° und 149° schmolzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Äther; auf dem Platinblech erwärmt, verflüchtigt sich dieselbe, ihre Dämpfe greifen die Schleimhäute heftig an. Das p-Amidochloracetophenon löst sich leicht in verdünnter Salzsäure.

Analyse:

0,1311 g Subst. gaben 0,2736 g CO_2 und 0,0658 g H_2O.

0,2127 g Subst. gaben bei 765 mm und 13° 15 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für C_8H_8ONCl	
C = 56,64 %	56,98 %
H = 4,7 %	5,58 %
N = 8,26 %.	8,30 %.

p-Chloracetyl-Phenoxylessigsäure.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_2COOH \\ OCCH_2Cl \end{matrix}$$

Darstellung: 5 g Phenoxylessigsäure und 5 g Chloracetylchlorid wurden in 20 g Schwefelkohlenstoff gelöst und der Lösung 10 g Aluminiumchlorid in kleineren Mengen zugegeben. Die Reaktion trat äusserst heftig ein; es fiel nach jedesmaligem Zusatz von Aluminiumchlorid die entsprechende Menge organischen Aluminiumsalzes als eine feste gelbe Masse aus, die bei der Zersetzung mit Wasser ein festes weisses Krystallgemenge gab. Letzteres wurde ausgewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Das Keton bildet feine weisse Nadeln, die bei 147° glatt schmelzen und sich leicht in Äther, Alkohol und Chloroform lösen. Der Geruch ist rettigartig.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde

Phenoxylessigsäure-p-carbonsäure erhalten. Die Verbindung ist demnach eine Paraverbindung.

Analyse:

0,2070 g Subst. gaben 0,1287 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_9O_4Cl$	
Cl = 15,53 %	15,59 %

OCH_2COOH

$OCCH_2Cl$.

B. Einwirkung von Dichloracetylchlorid auf Phenol, α-Naphtol und deren Äther.

Dichloressigsäurephenylester.

$C_6H_5OOCCHCl_2$.

Bei der Einwirkung von acht Gramm Dichloracetylchlorid auf eine Lösung von 5 g Phenol in 20 g Schwefelkohlenstoff, in der acht Gramm Aluminiumchlorid suspendiert waren, wurde ein Doppelsalz erhalten, das bei der Zersetzung mit Wasser ein gelblich grünliches Öl gab, welches in einer Kältemischung fest wurde. Auf einer Tonplatte über Eis getrocknet und aus wenig Alkohol umkrystallisiert, bildet der Ester kleine weisse Nadeln, die bei 58°—60° schmelzen. Der Geruch ist süsslich, dem des Chloroforms ähnlich und wenig scharf.

Die Einwirkung von Dichloracetylchlorid auf Phenol verlief nicht so energisch, wie die von Monochloracetylchlorid. Die Reaktion wurde durch Erwärmen der Schwefelkohlenstofflösung unterstützt.

Analyse:

0,2661 g Subst. gaben 0,3665 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_8H_6O_2Cl_2$	
Cl = 34,63 %	34,07 %

Dichlormethyl-Anisylketon.

$C_6H_4{<}^{OCH_3}_{COCHCl_2}$.

Dieses Keton wurde aus 5 g Anisol und 7 g Dichloracetylchlorid in 20 g Schwefelkohlenstoff gelöst und 12 g

Aluminiumchlorid erhalten. Das bei der Zersetzung des organischen Aluminiumdoppelsalzes mit Wasser erhaltene Produkt wurde nach längerem Stehen unter Wasser fest und nach dem Auswaschen etc. aus Alkohol umkrystallisiert. Das Keton bildet farblose Nadeln, die bei 75° bis 76° schmolzen und sich in Akohol, Äther und Chloroform lösen. Beim Erwärmen verflüchtigt sich das Keton, seine Dämpfe greifen die Schleimhäute heftig an.

Analyse:

0,3028 g Subst. gaben 0,3952 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_9H_8O_2Cl_2$	
Cl = 32,42 %	32,25 %

Dichlormethylphenetylketon,

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}OC_2H_5\\ OCCHCl_2\end{matrix}.$$

Die Darstellung dieses Ketons ist der des Dichlormethylanisylketons analog. In Arbeit wurde eine Lösung von 5 g Phenetol und 6 g Dichloracetylchlorid in 20 g Schwefelkohlenstoff und 10 g Aluminiumchlorid genommen. Das Aluminiumdoppelsalz gab bei der Zersetzung ein rötliches Öl, das nach achttägigem Stehen unter Wasser zu einer festen Masse erstarrte. Letztere wurde nach dem üblichen Auswaschen und Trocknen in Alkohol gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Aus dem Filtrat schied sich das Keton in rosa gefärbten Blättchen aus. Dieselben lösen sich leicht in Alkohol, Äther und Chloroform und schmelzen bei 73°. Die Dämpfe des Ketons reizen zu Thränen.

Analyse:

0,1650 g Subst. gaben 0,2030 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{10}O_2Cl_2$	
Cl = 30,47 %	30,44 %

Versuche, ein Dichlormethylketon des Dichloressigsäureesters

$$C_6H_4<\begin{matrix}OOCCHCl_2\\OCCHCl_2\end{matrix}$$

sowie die Di-Dichlorketone des Anisols und Phenetols darzustellen, gaben kein positives Resultat.

Ferner wurde versucht, durch Ersetzung der beiden Chloratome in den Dichlormethylketonen durch Sauerstoff einen Aldehyd nach der Formel

$$C_4H_4<\begin{matrix}OCH_3\\OCCHCl_2\end{matrix}+H_2O=C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\OCCHO\end{matrix}+2HCl$$

zu erhalten. Ich erhielt jedoch auch hier kein befriedigendes Resultat. Es wurden zu diesem Zwecke mehrere Male 1 g Dichlormethylanisylketon mit 10 g Wasser im geschlossenen Rohr bei 120°, 150° und 180° 12 Stunden im Schiessrohr erhitzt. Es war jedesmal das sonst farblose Keton zu einer roten, harzartigen Masse, die nach Zigarrenkistenholz roch, zusammengeschmolzen, aus der sich aber keine einheitliche Verbindung gewinnen liess. Das Wasser gab zwar bei 150° und 180° eine deutliche Chlorreaktion, jedoch zeigte die rote Masse nicht die reduzierende Eigenschaft eines Aldehyds.

Beim Kochen des Dichlorketons mit einer 10%o Sodalösung am Rückflusskühler war nach kurzer Zeit eine Chlorabspaltung nachzuweisen, trotzdem wurde kein Aldehyd erhalten.

Leichter wie die Phenoläther reagierten die α-Naphtoläther mit Dichloracetylchlorid, während die β-Naphtoläther auch hier die Reaktion nicht eingingen.

Dichloracetyl-α-Naphtolmethyläther.

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}OCH_3\\OCCHCl_2\end{matrix}.$$

Zur Darstellung dieses Ketons wurden 5 g α-Naphtolmethyläther, 6 g Dichloracetylchorid, 20 g Schwefelkohlenstoff und 10 g Aluminiumchlorid verwendet. Das Aluminium-

doppelsalz gab bei der Zersetzung eine feste krystallinische Masse, die nach dem Auswaschen und Trocknen aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Das Keton bildet lange weisse Nadeln, die löslich sind in Äther, Alkohol und Choroform und bei 100° schmelzen.

Analyse:

0,1886 g Subst. gaben 0,1945 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_{10}O_2Cl$	
Cl = 25,26 %.	25,50 %.

Dichloracetyl-α-Naphtoläthyläther.

$$C_{10}H_6{<}^{OC_2H_5}_{OCCHCl_2}.$$

Die Darstellung ist der des vorigen Ketons gleich. Aus der Einwirkung von 5 g Dichloracetylchlorid auf eine Lösung von 5 g α-Naphtoläthyläther in 20 g Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von 10 g Aluminiumchlorid wurde ein Aluminiumdoppelsalz erhalten, das bei der Zersetzung mit Wasser eine feste gelbliche Masse gab. Letztere wurde getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten lange weisse derbe Nadeln, die bei 110° schmolzen und im weiteren Verhalten dem vorigen Keton glichen.

Analyse:

0,2376 g Subst. gaben 0,2422 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{12}O_2Cl_2$	
Cl = 25,09 %.	25,21 %.

Vorliegende Arbeit wurde von mir im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, sowie Herrn Dr. Franz Kunckell für die liebenswürdige Unterstützung bei meiner Arbeit auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.